

# 有機スズ化合物に関する研究 (第1報)

## グリニヤール反応によるブチルスズ化合物の合成

西鉄之輔・金子正昭・安部行太

工学部応用化学科

### 〔I〕 緒 言

有機スズ化合物は塩化ビニル樹脂用安定剤，防ばい剤，殺菌剤，触媒などに使用され近年その研究が盛んである。<sup>(1)</sup> 本研究では塩化ブチルよりテトラヒドロフラン (THF) およびアルミニウムイソプロピレート (AIP) を触媒としエーテルを使用せず芳香族炭化水素溶媒中で塩化ブチルマグネシウムを造り，直ちに塩化第二スズを反応させて，ジブチルスズ化合物（塩ビの安定剤の原料），トリブチルスズ化合物（防ばい，殺菌剤の原料），テトラブチルスズ（重合触媒，ジブチル-，トリブチルスズ化合物の原料）の三者を同時に好収率で合成する条件を求めようとしたものである。ジブチルスズ化合物の生成を主目的とすると，式1の(2)に従って一部不用のモノ・ブチルスズ化合物も生成し，スズの一部が有効に使用されない。またテトラブチルスズのみを目的とすると，グリニヤール試薬が過剰に必要であり，それだけマグネシウムおよび塩化ブチルが利用されない。従ってスズとマグネシウムおよび塩化ブチルが最も有効に利用されるジ-，トリ-，テトラブチルスズ化合物の三者の生成を目的とした。

### 〔II〕 実 験

(1) 原料 マグネシウムは純度 99.95% の箔状のものを細くきざんだもの（厚さ 0.07~0.15mm，幅約 0.3mm），塩化ブチル，THF，トルエン，キシレンは市販化学的純品を精製したもの（蒸留後金属ナトリウムで乾そう），塩化第二スズ，ヨウ素は市販化学的純品，ソルベントナフタは八幡化学製品を精製したもの（酸，アルカリ洗浄後蒸留，160~170°C 留分を乾そう），AIP は川上研究所製品をそれぞれ使用した。

(2) 実験方法 実験は 0.1 モルのスケールで行った。すなわち上記のマグネシウム 2.4g (0.1モル)，溶媒 35ml，塩化ブチル 11.25g (0.122モル)，ヨウ素 0.05g，および THF，AIP を容量 250ml の三口フラスコに入れ，一方の口は窒素ガスの導入および塩化第二スズの滴下口とし，他方にジムロコンデンサーをとり付け，直ちにかくはん (280 R.P.M.) 加熱すると 5 min 頃よりヨウ素の色が消失し温度が上昇しはじめ，急にはげしく還流して反応がはじまる。この時を反応開始の時とした。この還流もすぐ弱まってくるので加熱を強め，反応 10min 頃より塩化ブチルと THF の錯化合物と考えられるゼリー状のものが生成しはじめ，かくはんがやや困難になるのでかくはん速度も早め (360 R.P.M.)，1 hr 加熱還流すればマグネシウムはほぼ完全に溶解する。次に直ちにここに生成した塩化ブチルマグネシウムに塩化第二スズを反応させる。すなわち塩化第二スズに溶媒 30ml を加え分液漏斗より滴下する。滴下とともにはじめ白色結晶が多量に析出しか

くはんが困難であるが、1.5～2 hr 後より円滑にかくはんできるようになり溶媒が還流する程度に加熱しつつ反応させる。

生成物の処理法は（図1参照），初め油層と塩化マグネシウムとに分離し，次にこの油層に15%カセイソーダ溶液を加えてかくはん加熱し，塩化ブチルスズ化合物を加水分解してオキシaidとなし，ついで水蒸気蒸留で溶媒を回収し，残りを吸引ろ過して結晶となっているジブチルスズオキシaidを取出し，トリクレンで洗淨する。そしてこの口液中油状となっているビストリブチルスズオキシaid，テトラブチルスズを洗液と合せてトリクレンで抽出し，抽出液からトリクレンを回収し，残ったビストリブチルスズオキシaid（178～190℃/5.0mmHg），テトラブチルスズ（136～140℃/5.0mmHg）を減圧蒸留

で分離する。次にそれぞれの収量を正確にするために，トリ-をアセチル化してトリブチルスズアセテートとし，更にテトラ-中に混入しているトリ-も同様にアセチル化して，この両者のトリブチルスズアセテートの収量を求め，それから逆算してトリブチルスズオキシaidの収量を求め，トリ-，テトラ-の得量の合計から前者のトリ-の収量を差引けばテトラ-の収量である。

（3）収率の計算法 収率はマグネシウムおよびスズの，ジ-，トリ-，テトラ-のそれぞれに対する利用率の合計，総利用率をもってあらわした。計算法は反応式が式1のように考えられるから，これよりマグネシウムの利用率は，式2に示した計算式のご

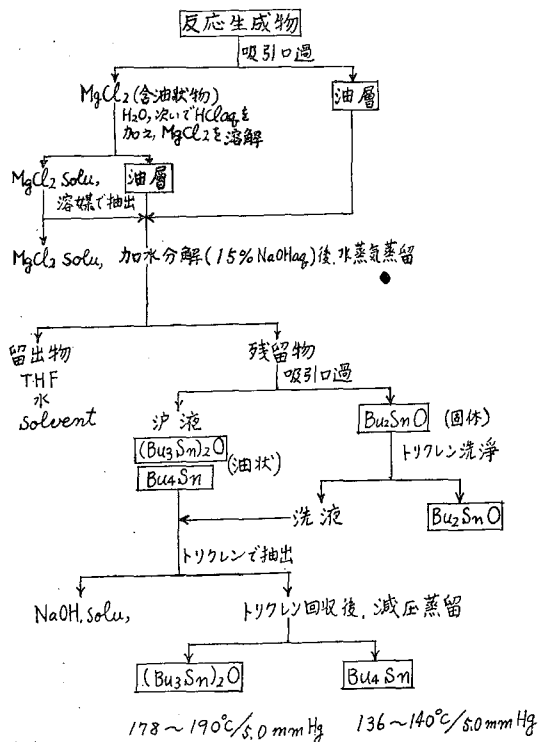
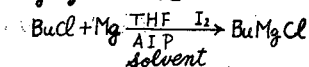
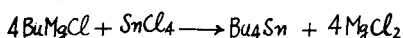
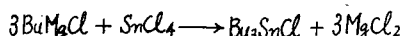
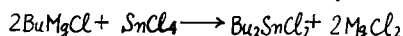
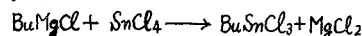


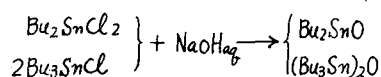
図1 処理法

とく、0.1モルのマグネシウムの利用率が100%の際のジブチルスズオキシaid，ビストリブチルスズオキシaid，テトラブチルスズのそれぞれの理論量を求め，これらに対するそれぞれの生成量の百分率を合計して求めることができる。スズの利用率も同様である。

## 式 1.

(1) *grignard* 反応(2) *grignard* 試薬と  $\text{SnCl}_4$  の反応

## (3) ブチルスズ化合物の加水分解



## 式 2.

 $\text{Mg}$  の利用率計算式

$\text{Mg}$	0.1モル		分子量	実収量
		$\left\{ \begin{array}{l} \text{Bu}_2\text{SnO} \\ (\text{Bu}_3\text{Sn})_2\text{O} \\ \text{Bu}_4\text{Sn} \end{array} \right.$	248.9	$x$ (g)
			596.1	$y$
			347.1	$z$

$$\text{Mg の利用率} = \left( \frac{x}{0.1 \times \frac{1}{2} \times 248.9} + \frac{y}{0.1 \times \frac{1}{6} \times 596.1} + \frac{z}{0.1 \times \frac{1}{4} \times 347.1} \right) \times 100 (\%)$$

 $\text{Sn}$  の利用率計算式

		分子量	使用量
$\text{SnCl}_4$	260.5	$w$ (g)	

$$\text{Sn の利用率} = \left( \frac{x}{w} \times \frac{260.5}{248.9} + \frac{y}{w} \times \frac{260.5}{596.1} + \frac{z}{w} \times \frac{260.5}{347.1} \right) \times 100 (\%)$$

## 〔Ⅲ〕 実験結果および考察

(1) AIP の影響 E.T.Blues と D.Brice Smith の発表<sup>(2)</sup>に従って、マグネシウムと塩化ブチルとの反応を、トルエンを溶媒とし、AIP の量を変化させて数回追試をこころみたが、マグネシウムは殆んど溶けず文献通りの良い結果を見ることができなかった。ソルベントナフタを溶媒としても同様であった。そこで表1の No. 1 に示すごとく AIP を使用せず THF を触媒としたところ好結果を得た。さらに AIP を併用し 0.1~0.6g まで実験したところ総利用率にわずかに効果がみとめられた。また反応の誘導期間を短縮する効果のあることがわかっている（クロルベンゼンとマグネシウムの反応では非常に効果的である。第2報に報告する）、マグネシウム 0.1モル に対し 0.1g を併用した。

表1 AIP の影響

グリニヤール試薬生成反応：Mg 2.4g, ヨウ素 0.05g, ソルベントナフタ 50ml, 塩化ブチル 11.26g, 時間 1 hr, 温度 150~153°C。塩化第二スズとの反応：塩化第二スズ 6.6g, 時間 6 hr, 温度 150~155°C

No.	AIP g	THF ml	Bu <sub>2</sub> SnO		(Bu <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> O		Bu <sub>4</sub> Sn		総利用率(%)	
			収量 g	利用率(%)	収量 g	利用率(%)	収量 g	利用率(%)	Mg Sn	Mg+Sn
				Mg Sn		Mg Sn		Mg Sn		
1	0	4	1.8	14.5 28.4	4.2	42.5 55.6	0.5	5.8 5.7	62.8 89.7	152.5
2	0.1	4	1.3	10.8 20.5	4.9	49.5 64.8	0.8	9.2 9.1	69.5 94.4	163.9
3	0.3	4	1.8	14.5 28.4	4.6	46.4 60.9	0.5	5.8 5.7	66.7 95.0	161.7
4	0.6	4	1.3	10.5 20.5	4.7	47.4 62.3	0.7	8.1 8.0	66.0 90.8	156.8

(2) THF の影響 溶媒はソルベントナフタを使用し、THF の適量を求めるため 0~16ml の範囲について実験した。その結果は表 2, および図 2 に示す通りであり、6~12ml が適当と思われる。以後の実験(3)より 9.6ml を使用した。

表 2 THF の 影 響

グリニヤール試薬生成反応 : Mg. 2.4g, 塩化ブチル 11.26g, ヨウ素 0.05g, AIP 0.1g  
ソルベントナフタ 35ml, 時間 1hr, 温度 148~150°C。塩化第二スズとの反応 : 塩化第二スズ 6.6g, ソルベントナフタ 30ml, 時間 6hr, 温度 150~155°C

No.	THF ml (%)	Bu <sub>2</sub> SnO		(Bu <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> O		Bu <sub>4</sub> Sn		総利用率(%)	
		収量	利用率(%)	収量	利用率(%)	収量	利用率(%)	Mg Sn	Mg+Sn
		g	Mg Sn	g	Mg Sn	g	Mg Sn		
1	0(-100)	0	0	0	0	0	0	0	0
2	2(-75)	1.8	14.5 28.4	3.5	35.4 46.3	0.8	9.2 9.1	59.1 83.8	142.9
3	4(-50)	1.8	14.5 28.4	4.2	42.2 55.6	0.6	6.9 6.8	63.6 90.8	154.4
4	6(-25)	0.9	7.3 14.2	4.7	47.6 62.3	1.2	13.8 13.6	68.6 90.1	158.7
5	8(0)	1.0	8.1 15.8	4.6	46.5 60.6	1.1	12.6 12.5	67.2 88.9	156.1
6	9.6(+20)	0.8	6.5 12.6	3.7	37.4 49.0	2.4	27.6 27.3	71.5 88.9	160.4
7	12(+50)	0.9	7.3 14.2	3.8	38.4 50.3	2.6	29.9 29.6	75.6 94.1	169.7
8	16(+100)	0.6	4.8 9.5	1.5	15.2 19.9	4.0	46.0 45.5	66.0 74.9	140.9

注 : THF の 8ml は 0.1 モルであるので、これを基準として増減を±%で表した。

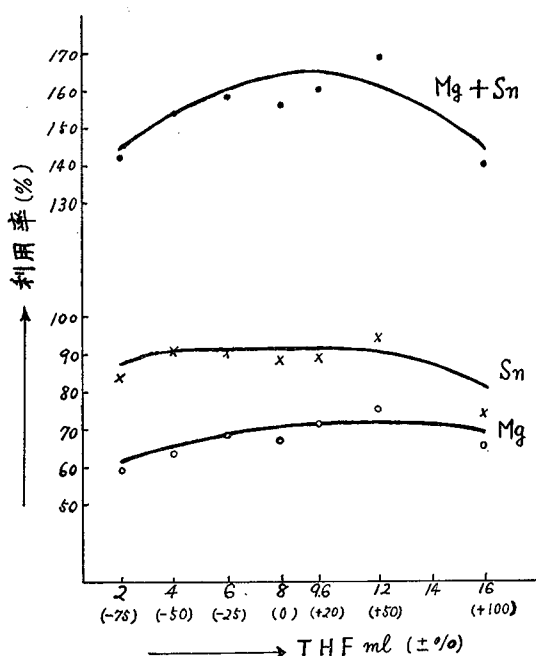


図2 触媒の影響

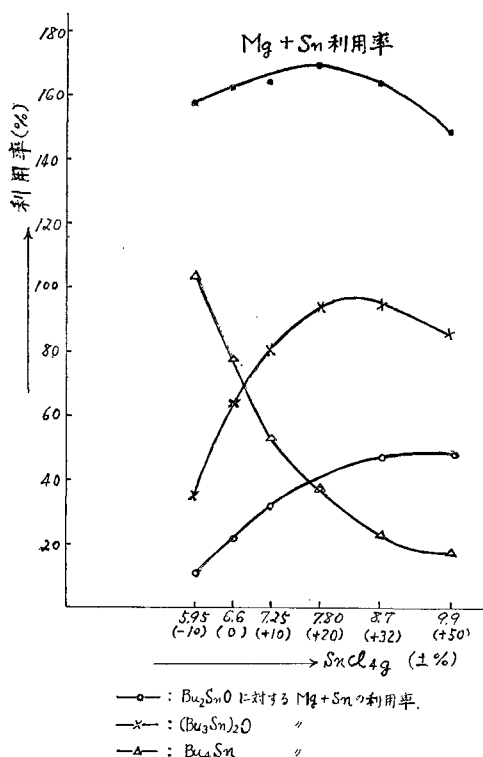
(3) 塩化第二スズの量による影響  
塩化第二スズの添加量を 5.95g～9.90g までの範囲にわたって実験しその最適量を調べた。表3, 図3に示すとうり, 6.60～7.8g が適量と思われる。図3の下部分はジ-, トリ-, テトラ-, のそれぞれについてのマグネシウムとスズの利用率を示したものであるが, 塩化第二スズ量の増加に対してテトラ- では漸減, ジ-, では漸増し, トリ-, には極大値がある。これらの結果は式1の(2)から推察できるところと一致している。

表3 塩化第二スズの量による影響

グリニャール試薬生成反応: Mg 2.4g, 塩化ブチル 11.25g ヨウ素 0.05g, THF 9.6ml, AIP 0.1g, ソルベントナフタ 35ml, 時間 1 hr, 温度 148～152℃。塩化第二スズとの反応: ソルベントナフタ 30ml, 時間 6 hr, 温度 150～156℃

No.	SnCl <sub>4</sub> g (%) 溶媒30ml	Bu <sub>2</sub> SnO		(Bu <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> O		Bu <sub>4</sub> Sn		総利用率(%)	
		収量	利用率(%)	収量	利用率(%)	収量	利用率(%)	Mg Sn	Mg+Sn
		g	Mg Sn	g	Mg Sn	g	Mg Sn		
1	5.95(-10)	0.40	3.2 7.0	1.4	14.2 20.6	4.7	54.0 59.3	69.4 87.9	157.3
2	6.60(0)	0.90	7.3 14.2	2.7	27.3 35.8	3.4	39.1 38.7	73.7 88.7	162.4
3	7.25(+10)	1.40	11.3 20.1	3.6	36.4 43.4	2.4	27.6 24.8	75.3 88.3	163.6
4	7.80(+20)	1.75	14.1 23.4	4.4	44.4 49.4	1.8	20.2 17.3	78.7 90.1	168.8
5	8.70(+32)	2.30	18.6 27.6	4.7	47.5 47.2	1.1	12.7 9.5	78.8 84.3	163.1
6	9.90(+50)	2.50	20.2 26.3	4.5	45.4 39.8	0.9	10.3 6.8	75.9 72.9	148.8

注: 塩化第二スズの 6.6g (0.25 モル) はテトラブチルスズを造る時の当量であるから, これを基準として増減を±%で表した。

図 3 SnCl<sub>4</sub> の量 による 影響

(4) 温度 (溶媒) の影響 トルエン, キシレン, ソルベントナフタの三種の溶媒について実験検討した。表 4 のごとく沸点の低いトルエンの場合, マグネシウム, スズの総利用率は下るがキシレン, ソルベントナフタでは殆んど差がなく, したがって温度 135~155°C が適温であることがわかった。

表 4 温度 (溶媒) による 影響

グリニヤール試薬生成反応: Mg2.4g, 塩化ブチル 11.25g, ヨウ素0.05g, THF 9.6ml, AIP 0.1g, 溶媒 35ml, 時間 1 hr. 塩化第二スズとの反応: 塩化第二スズ 7.8g, 溶媒 30ml, 時間 6 hr.

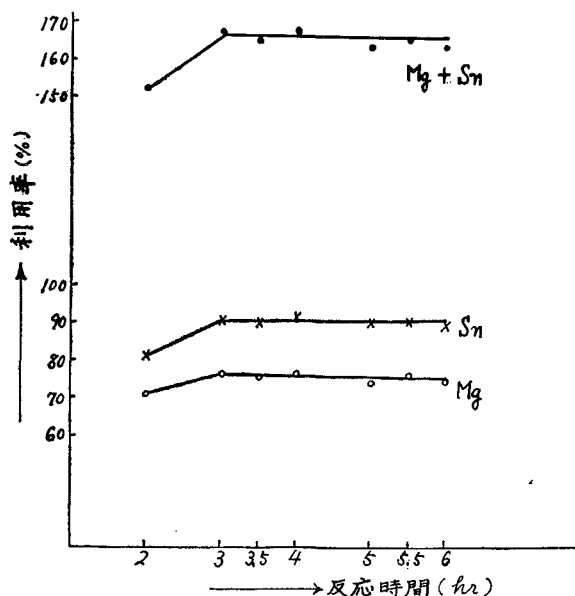
No.	溶媒の 種 類	反応温度 °C	Bu <sub>2</sub> SnO		(Bu <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> O		Bu <sub>4</sub> Sn		総利用率(%)	
			収量 g	利用率 (%)	収量 g	利用率 (%)	収量 g	利用率 (%)	Mg Sn	Mg+Sn
				Mg Sn		Mg Sn		Mg Sn		
1	トルエン	106~107	1.20	9.7 16.0	3.3	33.4 37.2	2.30	26.4 22.2	69.5 75.2	144.7
2	キシレン	135~137	1.20	9.7 16.0	5.0	50.5 56.1	1.70	19.6 16.3	79.8 88.4	168.2
3	ソルベント ナフタ	149~155	1.75	14.1 23.4	4.4	44.4 49.4	1.75	20.2 16.8	78.7 89.6	168.3

(5) 時間の影響 塩化第二スズと塩化ブチルマグネシウムの反応時間についての実験結果は表6および図4に示す通りであり 3～6 hr の間では殆んど変化なく、したがって反応時間は3 hr で十分である。

表5 塩化第二スズとの反応時間による影響

グリニヤール試薬生成反応：Mg2.4g, 塩化ブチル 11.25g, THF 9.6ml, AIP 0.1g, ヨウ素 0.05g, ソルベントナフタ 35ml, 温度150～153℃. 塩化第二スズとの反応：塩化第二スズ 6.6g, ソルベントナフタ 30ml, 温度 150～155℃

No.	反応時間 hr	Bu <sub>2</sub> SnO		(Bu <sub>3</sub> Sn) <sub>2</sub> O		Bu <sub>4</sub> Sn		総利用率(%)	
		収量	利用率(%)	収量	利用率(%)	収量	利用率(%)	Mg	Mg+Sn
		g	Mg Sn	g	Mg Sn	g	Mg Sn	Mg Sn	Mg+Sn
1	2	0.7	5.7 11.0	2.1	21.2 27.8	3.8	43.7 43.2	70.6 81.0	151.6
2	3	1.0	8.1 15.8	2.0	20.2 23.5	4.2	48.3 47.7	76.6 90.0	166.6
3	3.5	1.0	8.1 15.8	2.3	23.2 30.5	3.8	43.8 43.2	75.1 89.5	164.6
4	4	0.9	7.3 14.2	2.7	27.3 35.7	3.6	41.4 40.9	76.0 90.8	166.8
5	5	0.7	5.7 11.0	3.5	35.4 45.4	2.8	32.2 31.8	73.3 89.2	162.5
6	5.5	0.9	7.3 14.2	2.5	25.3 33.1	3.7	42.6 42.1	75.2 89.4	164.6
7	6	0.9	7.3 14.2	2.7	27.3 35.8	3.4	39.1 38.7	73.7 88.7	162.4

図4 SnCl<sub>4</sub>との反応時間による影響

## 〔Ⅳ〕 総括

(1) AIP は文献<sup>(2)</sup>に記載のような触媒として強い効果は認められなかった。

(2) THF は触媒として非常に効果的でマグネシウム 2.4g (0.1 モル) につき 6～12ml (0.075～0.12 モル) が適当である。

(3) 塩化第二スズの量はマグネシウム 2.4g (0.1 モル) より造ったグリニヤール試薬に対し 6.6～7.8g が適量である。

(塩化第二スズ 6.6g (0.25 モル) はテトラブチルスズを造る時の当量である。)

(4) 溶媒は芳香族炭化水素中沸点 135~155°C を与えるキンレン及びソルベントナフタが適当である。

(5) 反応時間はグリニヤール試薬の生成反応に 1 hr, 塩化第二スズと塩化ブチルマグネシウムの反応に 3 hr, 計 4 hr で十分である。

(昭和38年4月日本化学会第16年会(東京)講演)

附記 本研究を行うに当り共同薬品KKから研究費の交付をうけ、八幡化学KKおよび川上研究所より薬品の寄贈を受けた。また実験に当り佐藤興蔵君の熱心な助力を得ここに併記して感謝の意を表する。

#### 文 献

- (1) R.K.Ingham, S.D.Rosenberg and H.Gilman, Chem, Review **60**, 459 (1960).
- (2) E.T.Blues and D.Brice Smith, Chem, & Ind, 1532 (1960).



Studies on Organotin Compounds (1)  
The Synthesis of Butyltin Compounds  
by Grignard Reaction

Tetsunosuke NISHI, Masa-aki KANEKO  
and Yukio ABE

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering

Tetrabutyltin, tributyltin monochloride and dibutyltin dichloride were simultaneously obtained by the reaction of butylmagnesium chloride with stannic chloride. The preparation of the Grignard reagent was carried out using aromatic hydrocarbons instead of ether as solvents, with tetrahydrofuran or aluminium isopropoxide or both as catalysts.

1) Tetrahydrofuran exhibited a catalytic effect on the formation of the Grignard reagent, while aluminium isopropoxide was effective only when used together with the former.

2) In this Grignard reaction, the best results were obtained under the reaction conditions of 3 hrs., 135–155°C., and ratios of 2.5–3 mols of butylmagnesium chloride to 1 mol of stannic chloride.